

Влияние магнониобатов свинца и лантана на дипольное упорядочение в твердых растворах на основе PbZrO_3

Э.А. Бикишев, П.А. Белоусов

*Химический факультет Южного федерального университета, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: bea@sfedu.ru*

В последние годы возобновилось активное изучение структурных особенностей и поведения в сильных электрических полях антисегнетоэлектрических (*AFE*) материалов на основе цирконата свинца. Основными объектами исследований являются известные более 50-ти лет твердые растворы цирконат-титанат свинца-лантана (PLZT) и цирконат-станнат-титанат свинца с небольшими добавками донорных примесей ионов лантана $\text{La}_{\text{Pb}^{2+}}^{3+}$ (PLZST) или ниобия $\text{Nb}_{\text{B}^{4+}}^{5+}$ (PNZST). Интерес к этим материалам объясняется тем, что в данных системах удастся получить *AFE* фазу с меньшими критическими полями, необходимыми для индуцирования сегнетоэлектрического (*FE*) состояния ($\text{AFE} \rightleftharpoons \text{FE}$ – переключения), чем те, что характерны для фазы, изоструктурной чистому цирконату свинца (ромбическая пространственная группа *Pbam*). Макроскопическая пространственная группа данной фазы на настоящий момент достоверно не установлена. Есть мнение, что она принадлежит к тетрагональной [1, 2] или ромбической [3] сингонии. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что в определенном интервале температур она характеризуется несоразмерной пространственной модуляцией [1].

В настоящей работе приводятся новые результаты изучения фазообразования в системе цирконат-магнониобат свинца-лантана [4, 5]. Синтез твердых растворов выполняли двухстадийным обжигом по реакциям в твердой фазе, керамику получали методом горячего прессования [5]. По сравнению с ранее изученным сечением $(0.9-x)\text{PZ}-0.1\text{PMN}-x\text{LMN}$ в данной работе керамические образцы с содержанием ионов лантана два и более атомных процентов подвергались дополнительному пятичасовому отжигу при 1300°C . Это позволило не только получить хорошо окристаллизованные фазы с четко выраженной α_1/α_2 -дублетной структурой дифракционных пиков, но и добиться полной растворимости компонентов твердых растворов. Аналогично были приготовлены образцы сечения $0.84\text{PZ}-(0.16-x)\text{PMN}-x\text{LMN}$.

Полнота синтеза и особенности кристаллического строения перовскитных фаз исследовались рентгенографически на $\text{CuK}\alpha$ -излучении с использованием дифрактометра ARL X'TRA, оснащенного твердотельным кремний-литиевым детектором. Профили отдельных структурно-чувствительных рефлексов получены с использованием монохроматического $\text{CuK}\beta$ -излучения. Температурные переходы регистрировались путем одновременного контроля диэлектрических характеристик (измеритель иммитанса E7-30) и относительной деформации (индуктивный датчик деформации "Микрон 2.0") в процессе медленного ($1^\circ\text{C}/\text{мин}$) охлаждения керамических образцов. Петли диэлектрического гистерезиса получены с использованием схемы Сойера-Тауэра при частоте изменения внешнего электрического поля 0.025Гц .

На дифрактограммах, представленных на Рисунке 1а, на примере образцов сечения $(0.9-x)\text{PZ}-0.1\text{PMN}-x\text{LMN}$ можно видеть, что после спекания и, в ряде случаев, дополнительного высокотемпературного отжига на профилях присутствуют только пики перовскитных фаз. Выделены рефлексы $(111)_{\text{cub}}$ и $(200)_{\text{cub}}$, свидетельствующие о смене характерного для твердых растворов на основе магнониобата свинца ромбоэдрического искажения перовскитной ячейки на псевдотетрагональный. На Рисунке 1б в увеличенном масштабе показаны фрагменты тех же дифрактограмм, из которых следует, что в большинстве своем полученные фазы характеризуются сверхструктурным упорядочением. При $x = 0.01-0.02$ наблюдаются слабые дополнительные пики, характерные для пространственной группы *Pbam*. Причем в материале с $x = 0.02$ в результате

дополнительного отжига наблюдаются смещения дифракционных углов, что свидетельствует о дополнительном растворении ионов циркония в перовскитной фазе. При этом стабилизируется новая сверхструктура, которая ранее была нами обнаружена в системах $(0.9-x)\text{PZ}-0.1\text{PMN}-x\text{LMN}$ [5] и в PZ-LMN [6] лишь при температурах выше комнатных. В недавней публикации [7] аналогичная система сверхструктурных отражений выявлена при 460 К в фазе AFE_2 гафната свинца. Применение нейтронной и рентгеновской синхротронной дифракции позволило авторам установить, что соответствующие профили тоже могут быть аппроксимированы в ромбической пространственной группе $Pbam$, но с сильно увеличенным (58.50 \AA) параметром B . Принадлежность полученных в исследованных сечениях системы PZ-PMN-LMN образцов с новой сверхструктурой к ромбической сингонии согласуется с нашими данными по анализу мультиплетности рефлексов $(220)_{\text{cub}}$ и $(222)_{\text{cub}}$ – они лучше аппроксимируются триплетом и дублетом, соответственно.

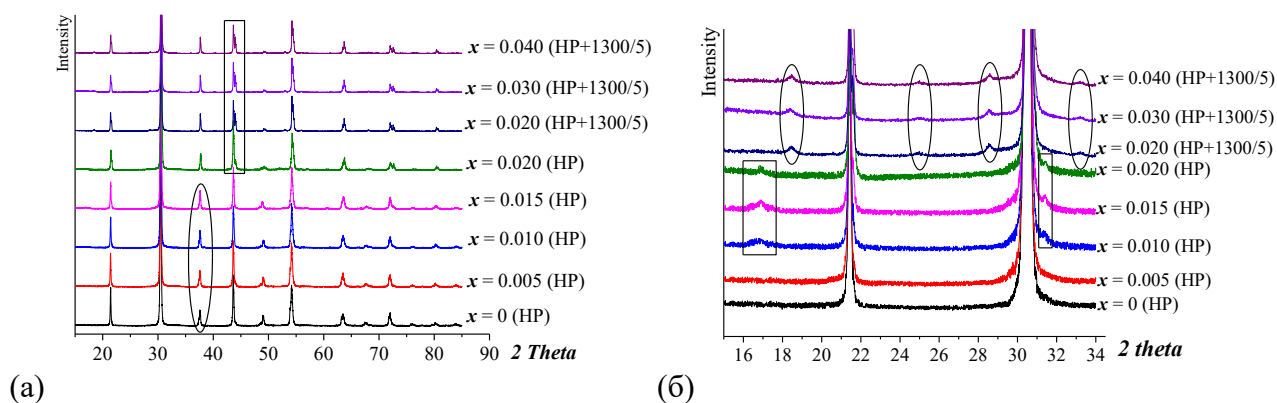


Рисунок 1. Фрагменты порошковых дифрактограмм твердых растворов $(0.9-x)\text{PZ}-0.1\text{PMN}-x\text{LMN}$.

В ходе температурных экспериментов установлено, что во всех исследованных материалах в процессе охлаждения до комнатных температур наблюдается один фазовый переход. Он сопровождается диэлектрическим максимумом и, в зависимости от состава – увеличением или уменьшением размера (объема) образца. Увеличение объема наблюдается при переходе в ромбоэдрическую фазу, что косвенно согласуется с её FE природой (появление спонтанной поляризации приводит к электрострикционному скачку относительной деформации). В то же время AFE фазы в системах на основе цирконата свинца обычно возникают за счет переходов типа "смятия" структуры за счет поворотов BO_6 -октаэдров и сопровождаются уменьшением мольного объема. В изученных в данной работе сечениях системы PZ-PMN-LMN спад линейных размеров приводит к фазам со сверхструктурным упорядочением, характерным для антисегнетоэлектриков. Дипольная природа полученных твердых растворов была подтверждена в ходе полевых экспериментов. На основе полученных результатов предложены фазовые диаграммы исследованных сечений и фрагмент диаграммы состояния цирконат-магнониобат свинца-лантана.

1. X.J. Ding, L.P. Xu, Z.G. Hu, et al., *Appl. Phys. Lett.* **105**, 131909 (2014).
2. T. Lu, A.J. Studer, L. Noren, et al., *Sci. Rep.* **6**, 23659 (2016).
3. H. He, X. Tan, *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 136003 (2017).
4. E.A. Bikyashev, M.I. Tolstunov, I.O. Ryush, E.A. Reshetnikova, *Bull. Russ. Ac. Sc. Phys.* **78**, 702 (2014).
5. E.A. Bikyashev, I.O. Ryush, E.A. Reshetnikova, *Ceram. Int.* **43**, 1429 (2017).
6. E. A. Bikyashev, P. A. Belousov, A. S. Anokhin, A. O. Letovaltsev, *Ferroelectrics* **574**, 53 (2021).
7. H. Fujishita, K. Kato, E. Nishibori, et al., *J. Phys. Soc. Jap.* **87**, 124603 (2018).